

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

553 009

(43) 国際公開日
2004年10月28日 (28.10.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/092109 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C07C 69/96, 68/04, 29/152, 31/04
 (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/005477
 (22) 国際出願日: 2004年4月16日 (16.04.2004)
 (25) 国際出願の言語: 日本語
 (26) 国際公開の言語: 日本語
 (30) 優先権データ:
 特願2003-114635 2003年4月18日 (18.04.2003) JP
 (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱重工業株式会社 (MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1088215 東京都港区港南二丁目16番5号 Tokyo (JP).
 (72) 発明者; および
 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小林 一登

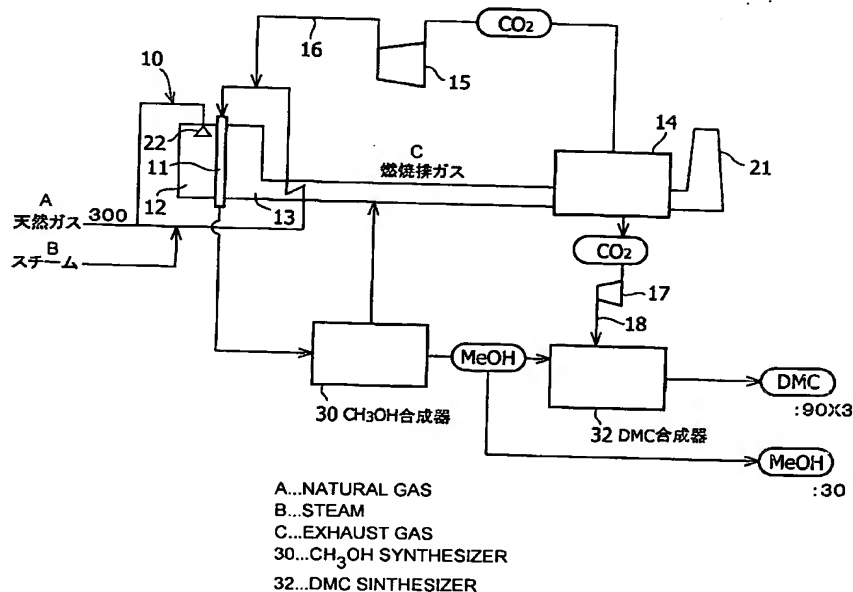
(KOBAYASHI, Kazuto) [JP/JP]; 〒7338553 広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱重工業株式会社広島研究所内 Hiroshima (JP). 大空 弘幸 (OSORA, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒7338553 広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱重工業株式会社広島研究所内 Hiroshima (JP). 清木 義夫 (SEIKI, Yoshio) [JP/JP]; 〒7338553 広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱重工業株式会社広島研究所内 Hiroshima (JP). 飯嶋 正樹 (IJIMA, Masaki) [JP/JP]; 〒7290393 広島県三原市糸崎町5007番地 三菱重工業株式会社プラント・交通システム事業センター内 Hiroshima (JP).

- (74) 代理人: 奥山 尚一, 外 (OKUYAMA, Shoichi et al.); 〒1070052 東京都港区赤坂3丁目2番12号赤坂ノアビル8階 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR MANUFACTURING DIMETHYL CARBONATE

(54) 発明の名称: 炭酸ジメチルの製造方法及び製造装置



(57) Abstract: A method and a device for manufacturing dimethyl carbonate, characterized in that carbon dioxide is collected from exhaust gases from a steam reformer (10) and a boiler, a part of the carbon dioxide is used as a material for the steam reformer (10) to synthesize methanol, and the remaining carbon dioxide is allowed to react with a part of the generated methanol to synthesize dimethyl carbonate. By the method and the device, CO₂ which was discharged before can be returned to the steam reformer to effectively use it for the production of DMC. Also the device for the production of methanol and DMC can be facilitated.

(57) 要約: 本発明は、スチームリフォーマ10及びボイラーの燃焼排気ガス中から二酸化炭素を回収し、その一部をスチームリフォーマ10の原料として用いてメタノール合成に供するとともに、他の二酸化

[続葉有]

WO 2004/092109 A1



(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

炭素を生成メタノールの一部と反応させて炭酸ジメチルの合成を行うことを特徴とする炭酸ジメチルの製造方法、並びに、炭酸ジメチルの製造装置を提供する。本発明によれば、従来排出していたCO₂をスチームリフォーマに戻すとともにDMCの製造に有効に利用するとともに、メタノール及びDMC製造のための装置を簡略化することができる。

明 細 書

炭酸ジメチルの製造方法及び製造装置

5

技術分野

本発明は、炭酸ジメチルの製造方法及び製造装置に関する。

背景技術

10 炭酸ジメチルは、例えば下記の方法 1、方法 2 により製造することが可能である。

(方法 1)

図 5 は、スチームリフォーマ方式を用いた方法 1 を説明する図である。なお、図 5 中の各ライン等に記載された数値は、プラント内に導入あるいは受渡しされる炭素(C)数を示す。

まず、スチーム等を含む天然ガスをスチームリフォーマ 1 で吸熱反応を起こさせることにより水蒸気改質させて、CO, CO₂, H₂ からなる合成ガスとし、これを原料としてメタノール合成装置 2 でメタノール(CH₃OH)を合成する。このとき、スチームリフォーマ 1 及び図示しないボイラーの燃焼排ガスから大量の CO₂ が排出される。次に、合成したメタノールを炭酸ジメチル(DMC)合成場所に輸送して、この DMC に一酸化炭素(CO)及び酸素(O₂)を加えて、炭酸ジメチルを製造する。

方法 1 の場合、例えば炭素数 300 に相当する天然ガスを用いると、炭素数 200 に相当する CO, CO₂, H₂ を含む合成ガスがメタノール合成

に使用され、炭素数 100 に相当する CO_2 がスチームリフォーマ 1 及びボイラーの燃焼排ガスとして排出され、これはメタノール合成系からの未反応の CO_2 (炭素数 10) と合わせて炭素数 110 の CO_2 が排出される。また、別な DMC 合成場所では、炭素数 190 のメタノールが

5 CO , O_2 とともに DMC 合成に使用され、最終的に炭素数 95×3 の DMC が製造される。方法 1 では、下記の反応によりメタノールから DMC が製造される。



(方法 2)

10 図 6 は、スチームリフォーマ+部分酸化方式による方法 2 を説明する図である。方法 2 は、方法 1 と比べ、メタノール合成装置 2 の上流側に部分酸化炉 3 を配置し、メタノールの合成に部分酸化炉 3 による部分酸化を行うことを特徴とする。

また、従来、炭酸ジメチルの具体的な製造方法としては、例えば、

15 アルカリ金属塩及びヨウ化メチルの存在下で、ジメチルエーテルと二酸化炭素を反応させることで炭酸ジメチルを製造することにより触媒の活性を損なわないようにした技術が知られている(特開平 11-80096 号公報)。

20 発明の開示

上記のような技術では、メタノールの製造に際しては、天然ガスを水蒸気改質に必要な熱量を外熱式バーナにより与えており、また図示しないボイラーの排ガスと合わせて、 CO_2 を大量に排出しており、環境の点で問題があった。また、メタノールと DMC は別々な場

25 所で製造しているので、DMC の製造に際しては合成したメタノール

を車等により DMC 製造場所に輸送しなければならず、作業性が劣るという問題があった。

本発明はこうした事情を考慮してなされたもので、スチームリフォーマ及びボイラーの燃焼排気ガス中から二酸化炭素を回収し、その一部をスチームリフォーマの原料として用いてメタノール合成に供するとともに、他の二酸化炭素を生成メタノールの一部と反応させて炭酸ジメチルの合成を行うことにより、従来排出していた CO_2 をスチームリフォーマに戻すとともに DMC の製造に有効に利用し、メタノール及び／又は DMC 製造のための装置を簡略化しえる炭酸ジメチルの製造方法及び製造装置を提供することを目的とする。

本発明の第 1 は、原料炭化水素と水蒸気とを外部加熱方式の改質器に供給して水素、一酸化炭素及び二酸化炭素を主成分とする合成ガスを合成し、さらに該合成ガスを触媒上で反応させてメタノールを合成し、該メタノールに二酸化炭素を加えて炭酸ジメチルを製造する方法において、前記改質器の反応管を加熱するための燃焼輻射部より排出される燃焼排ガスの中の二酸化炭素を回収し、回収した該二酸化炭素の一部又は全部を前記原料炭化水素に混入してメタノールを合成し、前記二酸化炭素の残りの全部又は一部を前記合成したメタノールに加えて、炭酸ジメチルを合成することを特徴とする炭酸ジメチルの製造方法である。

本発明の第 2 は、水蒸気改質用反応管と該反応管の周囲に配置された燃焼輻射部とを備え、原料炭化水素及び水蒸気を供給して一酸化炭素及び二酸化炭素を含む合成ガスを合成する外部加熱方式の改質器と、前記合成ガスを触媒上で反応させてメタノールを合成するメタノール合成手段と、合成されたメタノールに二酸化炭素を加え

て炭酸ジメチルを製造する炭酸ジメチル製造手段とを具備する炭酸ジメチルの製造装置において、前記改質器の燃焼輻射部より排出される燃焼排ガス中の二酸化炭素を回収する二酸化炭素回収装置と、回収した二酸化炭素の一部又は全部を前記原料炭化水素に混入して

5 メタノールを合成に使用するための回収二酸化炭素の原料炭化水素への混入手段と、前記二酸化炭素の残りの全部又は一部を前記合成したメタノールに加えて炭酸ジメチルを合成するための回収二酸化炭素のメタノールへの混入手段とを具備することを特徴とする炭酸ジメチルの製造装置である。

10 以下、本発明を実施の形態により詳細に説明するが、本発明の範囲はこの実施の形態によって何ら限定されるものではない。

図面の簡単な説明

図 1 は、本発明の実施例 1 に係るスチームリフォーマ方式の炭酸ジメチルの製造方法を説明する図である。

15

図 2 は、本発明の実施例 2 に係るスチームリフォーマおよび部分酸化方式の炭酸ジメチルの製造方法を説明する図である。

図 3 は、本発明の実施例 3 に係るスチームリフォーマ方式の炭酸ジメチルの製造方法を説明する図である。

20 図 4 は、本発明の実施例 4 に係るスチームリフォーマ+部分酸化方式の炭酸ジメチルの製造方法を説明する図である。

図 5 は、方法 1 に係るスチームリフォーマ方式の炭酸ジメチルの製造方法を説明する図である。

図 6 は、方法 2 に係るスチームリフォーマおよび部分酸化方式の炭酸ジメチルの製造方法を説明する図である。

25

上記図中において、10 はスチームリフォーマ、11 は反応管、12 は燃焼輻射部、13 は対流部、14 は CO₂ 回収装置、15 および 17 はコンプレッサー、16, 18 および 20 は配管、19 は部分酸化炉、21 は煙突、22 はバーナー、をそれぞれ示す。

5

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明に係る炭酸ジメチルの製造方法について、添付図面を参照しながら、その具体的な実施形態を説明する。

本発明は、従来スチームリフォーマ及びボイラーで排出されていた燃焼排ガス中の CO₂ に注目するとともに、従来独立した 2 系統でメタノール、炭酸ジメチルを製造していたことに注目してなされたものである。即ち、本発明では、CO₂ を全て回収してその一部をスチームリフォーマへ戻すとともに炭酸ジメチル合成用に利用することにより CO₂ の有効利用を図り、かつ炭酸ジメチルがメタノールを

10

15

ベースとして合成されることを利用して 1 系統で少なくともメタノール、炭酸ジメチルのいずれか 1 つの生産を行うものである。

本発明においては、前記合成した合成ガスを部分酸化炉により部分酸化してから触媒上でメタノールを合成することが好ましい。こうした処理を行えば、回収する CO₂ 量に対応して部分酸化炉に導入する酸素の量を削減することができる。

20

本発明においては、前記メタノール合成及び前記炭酸ジメチル合成の少なくとも 1 つに用いる二酸化炭素を、前記改質器の反応管を加熱するための燃料輻射部より排出される燃焼排ガス中から回収した二酸化炭素、及び／又は、前記合成ガスの合成に使用する水蒸気を製造するためのボイラーあるいは前記二酸化炭素を圧縮するため

25

の圧縮機用スチームタービンに用いるスチームを製造するためのボイラー、即ち系内にあるボイラーから排出される燃焼排ガスから回収した二酸化炭素とすることが好ましい。そうすることにより、系内の該ボイラーから排出される燃焼排ガス中の二酸化炭素を価値あるものとして系内で有効に使用することができ、しかも該二酸化炭素の大気中への放出量が大幅に低減されるため、地球温暖化防止上の観点から地球環境保全にも大きく寄与できる。

本発明においては、前記メタノール合成及び前記炭酸ジメチル合成の少なくとも1つに用いられる二酸化炭素を、前記改質器の反応管を加熱するための排熱回収部より排出される燃焼排ガス中から回収した二酸化炭素、及び／又は、系外から送入された二酸化炭素とすることが好ましい。これにより、二酸化炭素の有効利用を図ることができる。

本発明においては、合成されたメタノールの一部が前記炭酸ジメチル合成に用いられ、一部はメタノールのまま残され、メタノールと炭酸ジメチルとが併産されることが好ましい。

本発明においては、メタノールと炭酸ジメチルの生産比率を適宜変えて生産することができる。従って、メタノールのみを生産したり、あるいはメタノールと炭酸ジメチルの両方を生産する、というように需要に応じてメタノール、炭酸ジメチルの生産量を調整することができる。

本発明に係る炭酸ジメチルの製造装置においては、系内のボイラーから排出される燃焼排ガスから二酸化炭素を回収する二酸化炭素回収装置と、前記ボイラーから排出される燃焼排ガスから回収した二酸化炭素を、前記メタノール合成及び前記炭酸ジメチル合成の少

なくとも1つに用いるために供給する二酸化炭素供給手段を更に具備することが好ましい。

上記炭酸ジメチルの製造装置においては、系外から二酸化炭素を受け入れて前記メタノール合成手段、及び／又は、前記炭酸ジメチル合成手段へ供給する二酸化炭素供給手段を更に具備することが好ましい。

上記炭酸ジメチルの製造装置においては、前記メタノール合成手段は、メタノールを系外へ送出する系外送出手段と、メタノールを前記炭酸ジメチル合成手段へ送出する系内送出手段とを具備することが好ましい。

本発明によれば、以下のような利点を有する。

(1) 従来排出していた CO_2 を全て回収し、その一部をスチームリフオーマ 11 へ戻すとともに、残りの CO_2 を DMC の製造に利用するので、 CO_2 を有効に利用することができ、DMC に占める原料コストを削減できる。

(2) CO , CO_2 , H_2 他オフガス中の H_2 をメタノール合成の原料として使用することができるので、オフガスを有効に利用することができる。

(3) 従来のようにメタノールと DMC を別別の場所で 2 つのプラントで製造するのではなく、1 箇所で 1 つのプラントでメタノールと DMC の製造が可能となるので、DMC の製造に際してその原料となるメタノールを車等で輸送する必要がないとともに、メタノールを保管するためのタンク等が不要となる。従って、最少の配管でメタノール及び DMC 製造のための装置を作ることができ、装置を簡略化することができる。

(4) DMC 合成の際に使用するメタノールの量を調整することにより、

メタノール、DMC の生産量を需要に応じて適宜設定することができる。

(5) 酸素吹き部分酸化炉を用いれば、回収する CO_2 量に対応して部分酸化炉に導入する酸素量を削減することができる。

- 5 以上詳記したように本発明によれば、スチームリフォーマ及びボイラーの燃焼排気ガス中から二酸化炭素を回収し、その一部をスチームリフォーマの原料として用いてメタノール合成に供するとともに、他の二酸化炭素を生成メタノールの一部と反応させて炭酸ジメチルの合成を行うことにより、従来排出していた CO_2 をスチームリ
- 10 フォーマに戻すとともに DMC の製造に有効に利用するとともに、メタノール及び DMC 製造のための装置を簡略化しえる炭酸ジメチルの製造方法及び製造装置を提供できる。

以下、本発明に係る炭酸ジメチルの製造方法について、実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例によって何ら制限

15 されるものでない。

実施例

(実施例 1)

図 1 を用いて説明する。本実施例 1 はスチームリフォーマ方式で

20 DMC とメタノールを併産する例を示す。なお、図 1 中の各ライン等に記載された数値は、プラント内に導入される、あるいはプロセス内の各工程間で授受される炭素(C)数を示す。

外部加熱方式のスチームリフォーマ(改質器)10 は、例えば内部にニッケル系触媒が充填された水蒸気改質用反応管 11 と、この反応

25 管 11 の周囲に配置された燃焼輻射部 12 と、対流部 13 とを備えて

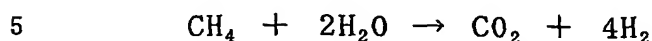
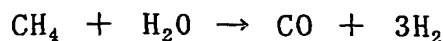
いる。この対流部 13 には、二酸化炭素 (CO₂) 回収装置 14、煙突 21 が接続されている。なお、図中の符番 22 はバーナー (燃焼器) を示す。

まず、スチームによりメタン等を含む天然ガスをスチームリフォーマ 10 で吸熱反応を起こさせることにより水蒸気改質させて、CO, CO₂, H₂ からなる合成ガスとし、これを原料としてメタノール (CH₃OH) を合成する。このとき、スチームリフォーマ 10 及び図示しないボイラーの燃焼排ガスから大量の CO₂ が排出されるが、ここで、全ての CO₂ を回収し、その一部を第 1 のコンプレッサー 15 により配管 16 を通してスチームリフォーマ 10 に戻し、残りの CO₂ を第 2 のコンプレッサー 17 により配管 18 を通して DMC 合成に使用する。一方、合成したメタノール及び配管 18 を通して送られる CO₂ により、炭酸ジメチルの製造に供する。

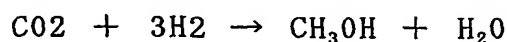
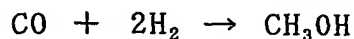
実施例 1 の場合、例えば炭素数 300 に相当する天然ガスを用いると、炭素数 220 に相当する CO, CO₂, H₂ 等を含む合成ガスからメタノール合成に使用する一方、炭素数 100 に相当する天然ガスがバーナー 22 で燃焼され、燃焼排ガスとなる。CO₂ 回収装置 14 で回収した CO₂ のうち、炭素数 20 に相当する CO₂ をスチームリフォーマ 10 に戻し、炭素数 90 に相当する CO₂ を DMC 合成に使用する。また、合成した炭素数 210 に相当するメタノールの内 180 を DMC の合成に使用し、30 はメタノールそのもののとして得る。炭素数 10 に相当する CO₂ は排ガス CO₂ と合わせてトータル 110 に相当する CO₂ を回収する。そして、炭素数 180 に相当するメタノールと前述した炭素数 90 に相当する CO₂ を DMC 合成に用い、その結果として炭素数 90×3 に相当する DMC と炭素数 30 に相当するメタノールを併産する。上記実

施例 1 の場合のスチールリフォーミング反応(合成ガス製造反応)メタノール、DMC 製造の際の反応式は下記の通りである。

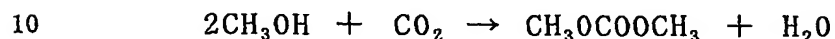
スチームリフォーミング反応



メタノール合成反応



DMC 合成反応



上記実施例 1 に係る炭酸ジメチルの製造装置は、図 1 に示すように、水蒸気改質用反応管 11 と該反応管 11 の周囲に配置された燃焼輻射部 12 と対流部 13 とを備えたスチームリフォーマ 10 を備え、一酸化炭素及び二酸化炭素を主成分とする合成ガスを触媒上で反応
15 させてメタノールを合成するメタノール合成手段と、合成されたメタノールに二酸化炭素を加えて炭酸ジメチルを製造する炭酸ジメチル製造手段と、前記改質器 10 の対流部 13 に接続され、燃焼輻射部 12 より排出される燃焼排ガス中の二酸化炭素を回収する二酸化炭素回収装置 14 と、回収した二酸化炭素の一部又は全部を前記原料ガスに混入してメタノールを合成するための回収二酸化炭素の
20 原料ガスへの混入手段と、前記二酸化炭素の残りの全部又は一部を前記合成したメタノールに加えて炭酸ジメチルを合成するための回収二酸化炭素のメタノールへの混入手段とを具備した構成となっている。

25 上記実施例 1 によれば、下記に述べる効果を有する。

(1) 従来排出していた CO_2 を全て回収し、その一部をスチームリフォーマ 11 へ戻すとともに、残りの CO_2 を DMC の製造に利用するので、 CO_2 を有効に利用することができ、DMC に占める原料コストを削減できる。

5 (2) 従来のようにメタノールと DMC を別々の場所で 2 つのプラントで製造するのではなく、1 箇所で 1 つのプラントでメタノールと DMC の製造が可能となるので、DMC の製造に際してその原料となるメタノールを車等で輸送する必要がないとともに、メタノールを保管するためのタンク等が不要となる。従って、最少の配管でメタノール及び DMC 製造のための装置を作ることができ、装置を簡略化することができる。

(3) DMC 合成の際に使用するメタノールの量を調整することにより、メタノール、DMC の生産量を需要に応じて適宜設定することができる。

15 (実施例 2)

図 2 を用いて説明する。本実施例 2 はスチームリフォーマと部分酸化方式により DMC とメタノールを併産する例を示す。なお、図 2 中の各ライン等に記載された数値は、プラント内で授受される炭素 (C) 数を示す。また、図 1 と同部材は同符番を付して説明を省略する。

図中の符番 19 は、図示しないメタノール合成用装置の上流側に配置された酸素吹き部分酸化炉を示す。まず、スチームによりメタン等の天然ガスをスチームリフォーマ 10 で吸熱反応を起こさせることにより水蒸気改質させた後、前記スチームと O_2 を用いて部分酸化炉 19 で部分酸化を得た合成ガスを原料として、メタノール

(CH₃OH)を合成する。このとき、スチームリフォーマ 10 及び図示しないボイラーの燃焼排ガスから大量の CO₂ が排出されるが、ここで、全ての CO₂ を回収し、その一部を第 1 のコンプレッサー 15 により配管 16 を通してスチームリフォーマ 10 に戻し、残りの CO₂ を第 2 の
5 コンプレッサー 17 により配管 18 を通して DMC 合成に使用する。また、合成したメタノール及び配管 18 を通して送られる CO₂ により、炭酸ジメチルを製造する。

実施例 2 の場合、例えば炭素数 300 に相当する天然ガスを用いると、部分酸化炉 19 を経た炭素数 220 に相当する合成ガスから H₂ を
10 メタノール合成に使用するとともに、炭素数 90 に相当する天然ガスがバーナー 22 で燃焼され燃焼排ガスとなる。CO₂ 回集装置 14 で回収した CO₂ のうち、炭素数 10 に相当する CO₂ をスチームリフォーマ 10 に戻し、炭素数 90 に相当する CO₂ を DMC 合成に使用する。また、合成したメタノールのうち、炭素数 210 に相当するメタノールを
15 DMC の合成とメタノールそのものの回収のために使用し、炭素数 10 に相当する CO₂ を回収のために使用する。そして、炭素数 180 に相当するメタノールと前述した炭素数 90 に相当する CO₂ を DMC 合成に用い、その結果として炭素数 90×3 に相当する DMC と炭素数 30 に相当するメタノールを併産する。

20 上記実施例 2 によれば、上記実施例 1 による効果(1)、(2)、(3)の他、次の効果を有する。即ち、部分酸化炉 19 により部分酸化を行うので、後述する表 1 に示すように、部分酸化必要酸素量を従来法 2 における酸素量を 100 とした場合に比べ 90 と減少できる。従って、部分酸化炉 19 に導入する酸素量を削減することができる。

25 (実施例 3)

図 3 を用いて説明する。本実施例 1 はスチームリフォーマ方式で DMC のみを生産する例を示す。なお、図 3 中の各ライン等に記載された数値は、プラント内の各工程で授受される炭素(C)数を示す。また、図 1 と同部材は同符番を付して説明を省略する。

5 まず、スチームによりメタン等を含む天然ガスをスチームリフォーマ 10 で吸熱反応を起こさせることにより水蒸気改質させて合成ガスとし、これを原料としたメタノール(CH_3OH)を合成する。このとき、スチームリフォーマ 10 及び図示しないボイラーの燃焼排ガスから大量の CO_2 が排出されるが、ここで、全ての CO_2 を回収し、その一部を第 1 のコンプレッサー 15 により配管 16 を通してスチーム
10 リフォーマ 11 に戻し、残りの CO_2 を第 2 のコンプレッサー 17 により配管 18 を通して DMC 合成に使用する。一方、合成した全てのメタノールと、配管 18 を通して送られる CO_2 及び配管 20 を通して外部から入手した CO_2 より、DMC を製造する。

15 実施例 3 の場合、例えば炭素数 300 に相当する天然ガスを用いると、炭素数 220 に相当する CO , CO_2 , H_2 を含む合成ガスをメタノール合成に使用するとともに、炭素数 100 に相当する天然ガスがバーナー 22 で燃焼され燃焼排ガスとなる。 CO_2 回集装置 14 で回収した CO_2 のうち、炭素数 20 に相当する CO_2 をスチームリフォーマ 10 に戻し、
20 炭素数 90 に相当する CO_2 を DMC 合成に使用する。また、合成したメタノールのうち、炭素数 210 に相当するメタノールと前述した炭素数 90 に相当する CO_2 と炭素数 15 に相当する外部からの CO_2 を DMC 合成に用い、その結果として炭素数 105×3 に相当する DMC を生産する。

25 上記実施例 3 によれば、実施例 1 に記載された効果(1)、(2)の他、

他のプラント等で排出される余剰の CO_2 を受け入れて有効に利用することができるという効果を有する。

(実施例 4)

図 4 を用いて説明する。本実施例 4 はスチームリフォーマと部分酸化方式で DMC のみを生産する例を示す。なお、図 4 中の各ライン等に記載された数値は、プラントの炭素 (C) 数を示す。また、図 1 と同部材は同符番を付して説明を省略する。

まず、スチームによりメタン等を含む天然ガスをスチームリフォーマ 10 で吸熱反応を起こさせることにより水蒸気改質させた後、前記スチームと O_2 を用いて部分酸化炉 19 で部分酸化を経て合成ガスとし、これを原料としてメタノール (CH_3OH) を合成する。このとき、スチームリフォーマ 10 及び図示しないボイラーの燃焼排ガスから大量の CO_2 が排出されるが、ここで、全ての CO_2 を回収し、その一部を第 1 のコンプレッサー 15 により配管 16 を通してスチームリフォーマ 10 に戻し、 CO_2 の残りを第 2 のコンプレッサー 17 により配管 18 を通して DMC 合成に使用する。また、合成したメタノール及び配管 18 を通して送られる CO_2 により、DMC を製造する。

実施例 4 の場合、例えば炭素数 300 に相当する天然ガスを用いると、部分酸化炉 19 を経た炭素数 220 に相当する合成ガスから H_2 をメタノール合成に使用するとともに、炭素数 90 に相当する燃焼排ガスから CO_2 を回収する。そして、回収した CO_2 のうち、炭素数 10 に相当する CO_2 をスチームリフォーマ 10 に戻し、炭素数 90 に相当する CO_2 を DMC 合成に使用する。合成したメタノールのうち、炭素数 210 に相当するメタノールと前述した炭素数 90 に相当する CO_2 を及び外部からの CO_2 を DMC 合成に用い、その結果として炭素数 $105 \times$

3 に相当する DMC を生産する。

上記実施例 4 によれば、実施例 1 に記載された効果(1)、(2)の他、他のプラント等で排出される余剰の CO_2 を受け入れて有効に利用することができるという効果を有する。また、部分酸化炉 19 により
5 部分酸化を行うので、後述する表 1 に示すように部分酸化必要酸素量を従来法の 100 と比べて 90 と減少できる。従って、部分酸化炉 19 に導入する酸素量を削減することができる。

下記表 1 は、従来法(1)、(2)及び実施例 1~4 における排出 CO_2 量、 CO_2/DMC (モル比)と部分酸化必要酸素量を列挙したものである。

10 なお、表 1 において、 CO_2/DMC (モル比)は、製品 DMC1 モル当たりの排出 CO_2 量を示す。

[表 1]

		排出 CO_2 量, CO_2/DMC (モル比)	部分酸化必要酸素量
方法 1	スチームリフォーマ (DMC の製造)	1. 1 6	—
方法 2	スチームリフォーマ (DMC の製造)	1. 0 0	1 0 0
実施例 1	スチームリフォーマ + 部分酸化 (メタノール、DMC の製造)	0	—
実施例 2	スチームリフォーマ + 部分酸化 (メタノール、DMC の製造)	0	9 0
実施例 3	スチームリフォーマ (DMC の製造)	- 0. 1 4	—
実施例 4	スチームリフォーマ + 部分酸化 (DMC の製造)	- 0. 1 4	9 0

表 1 に示すように、次のことが明らかになった。

(1) CO_2/DMC (モル比) は、方法 1 の場合は $\text{CO}_2/\text{DMC}=110/95 \approx 1.16$ 、
方法 2 の場合は $\text{CO}_2/\text{DMC}=100/100=1.00$ であるのに対し、実施例 3 及
5 び実施例 4 の場合は $\text{CO}_2/\text{DMC}=-15/105 \approx -0.14$ (CO_2 は外部からの導
入なので、「-」となる。)。

(1) 実施例 2 及び実施例 4 の場合、方法 2 と比べ、部分酸化必要
酸素量を減少することができる。即ち、 CO_2 を回収しない方法 2 に
おける必要酸素量を 100 とした場合、実施例 2 及び実施例 4 では、
10 燃焼排ガスから回収した CO_2 から炭素数 10 に相当する CO_2 をスチー
ムリフォーマに戻す分、酸素量を 90 と削減できる。

以上、本発明を発明の実施の形態および実施例について説明した
が、これらは本発明の理解を容易にする目的で提供されており、本
発明の範囲を限定するものではない。

請求の範囲

1. 原料炭化水素と水蒸気とを外部加熱方式の改質器に供給して水素、一酸化炭素及び二酸化炭素を主成分とする合成ガスを合成し、さらに該合成ガスを触媒上で反応させてメタノールを合成し、
5 該メタノールに二酸化炭素を加えて炭酸ジメチルを製造する方法において、

前記改質器の反応管を加熱するための燃焼輻射部より排出される燃焼排ガスの中の二酸化炭素を回収し、回収した該二酸化炭素の一部又は全部を前記原料炭化水素に混入してメタノールを合成し、前
10 記二酸化炭素の残りの全部又は一部を前記合成したメタノールに加えて、炭酸ジメチルを合成することを特徴とする炭酸ジメチルの製造方法。

2. 前記合成した合成ガスを部分酸化炉により部分酸化してから触媒上でメタノールを合成することを特徴とする請求項 1 記載の
15 炭酸ジメチルの製造方法。

3. 前記メタノール合成及び前記炭酸ジメチル合成の少なくとも 1 つに用いる二酸化炭素は、前記改質器の反応管を加熱するための燃焼輻射部より排出される燃焼排ガス中から回収した二酸化炭素、
20 及び／又は、系内のボイラーから排出される燃焼排ガスから回収した二酸化炭素であることを特徴とする請求項 1 若しくは請求項 2 記載の炭酸ジメチルの製造方法。

4. 前記メタノール合成及び前記炭酸ジメチル合成の少なくとも 1 つに用いられる二酸化炭素は、前記改質器の反応管を加熱するための燃焼輻射部より排出される燃焼排ガス中から回収した二酸化
25 炭素であることを特徴とする請求項 1 若しくは請求項 2 記載の炭酸ジメチルの製造方法。

炭素、及び／又は、系外から送込された二酸化炭素であることを特徴とする請求項 1 若しくは請求項 2 記載の炭酸ジメチルの製造方法。

5. 前記合成されたメタノールの一部が前記炭酸ジメチル合成に用いられ、一部はメタノールのまま残され、メタノールと炭酸ジメチルとが併産されることを特徴とする請求項 1 若しくは請求項 2 記載の炭酸ジメチルの製造方法。

6. メタノールと炭酸ジメチルの生産比率を適宜変えて生産することを特徴とする請求項 5 記載の炭酸ジメチルの製造方法。

7. 水蒸気改質用反応管と該反応管の周囲に配置された燃焼輻射部とを備え、原料炭化水素及び水蒸気を供給して一酸化炭素及び二酸化炭素を含む合成ガスを合成する外部加熱方式の改質器と、前記合成ガスを触媒上で反応させてメタノールを合成するメタノール合成手段と、合成されたメタノールに二酸化炭素を加えて炭酸ジメチルを製造する炭酸ジメチル製造手段とを具備する炭酸ジメチルの製造装置において、

前記改質器の燃焼輻射部より排出される燃焼排ガス中の二酸化炭素を回収する二酸化炭素回収装置と、回収した二酸化炭素の一部又は全部を前記原料炭化水素に混入してメタノールを合成に使用するための回収二酸化炭素の原料炭化水素への混入手段と、前記二酸化炭素の残りの全部又は一部を前記合成したメタノールに加えて炭酸ジメチルを合成するための回収二酸化炭素のメタノールへの混入手段とを具備することを特徴とする炭酸ジメチルの製造装置。

8. 系内のボイラーから排出される燃焼排ガスから二酸化炭素を回収する二酸化炭素回収装置と、前記ボイラーから排出される燃焼排ガスから回収した二酸化炭素を、前記メタノール合成及び前記

炭酸ジメチル合成の少なくとも 1 つに用いるために供給する二酸化炭素供給手段を更に具備することを特徴とする請求項 7 記載の炭酸ジメチルの製造装置。

9. 系外から二酸化炭素を受け入れて前記メタノール合成手段、
5 及び／又は前記炭酸ジメチル合成手段へ供給する二酸化炭素供給手段を更に具備することを特徴とする請求項 7 若しくは請求項 8 記載の炭酸ジメチルの製造装置。

10. 前記メタノール合成手段は、メタノールを系外へ送出する系外送出手段と、メタノールを前記炭酸ジメチル合成手段へ送出する系内送出手段とを具備することを特徴とする請求項 7 若しくは請求項 8 記載の炭酸ジメチルの製造装置。

FIG.1

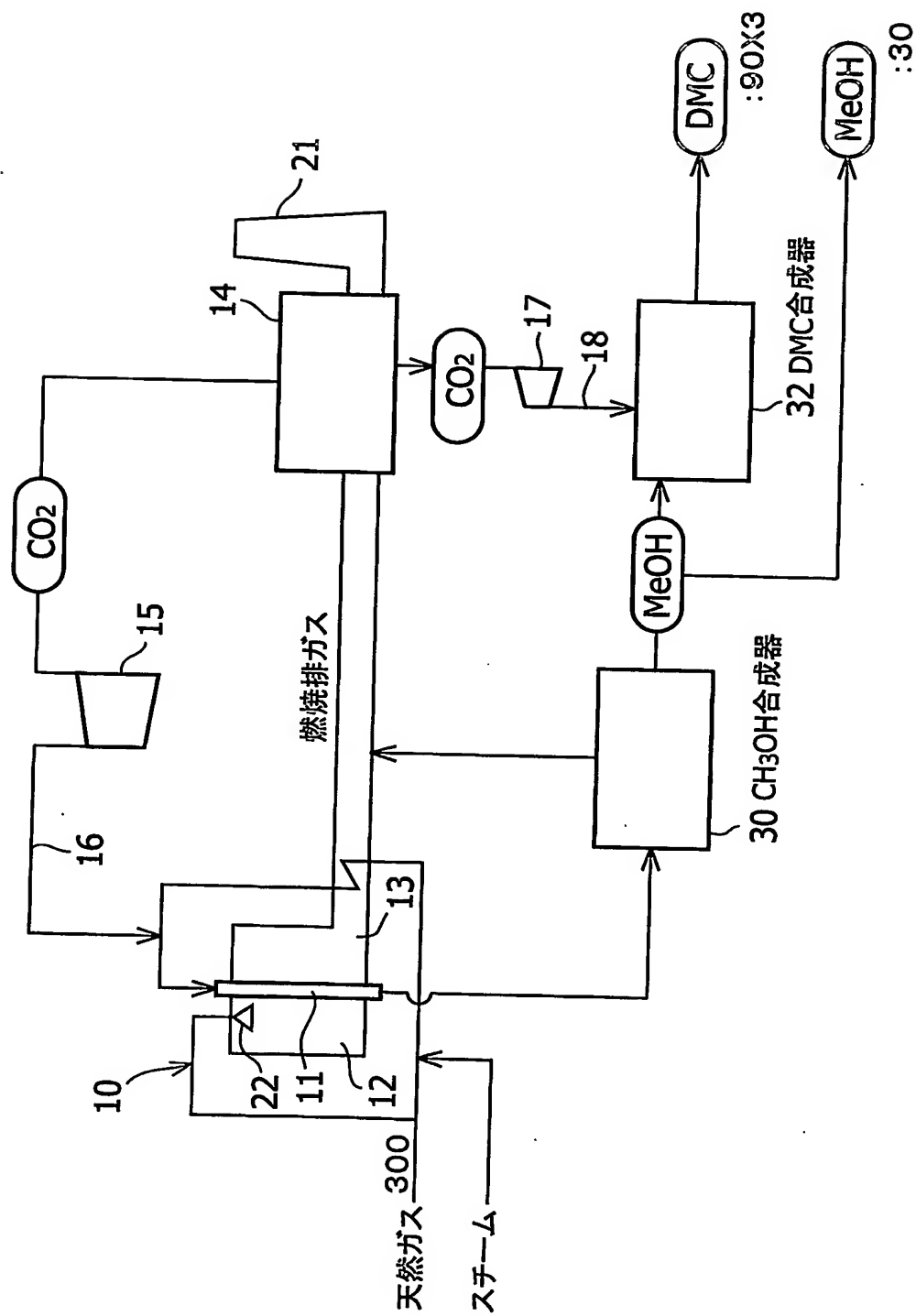


FIG.2

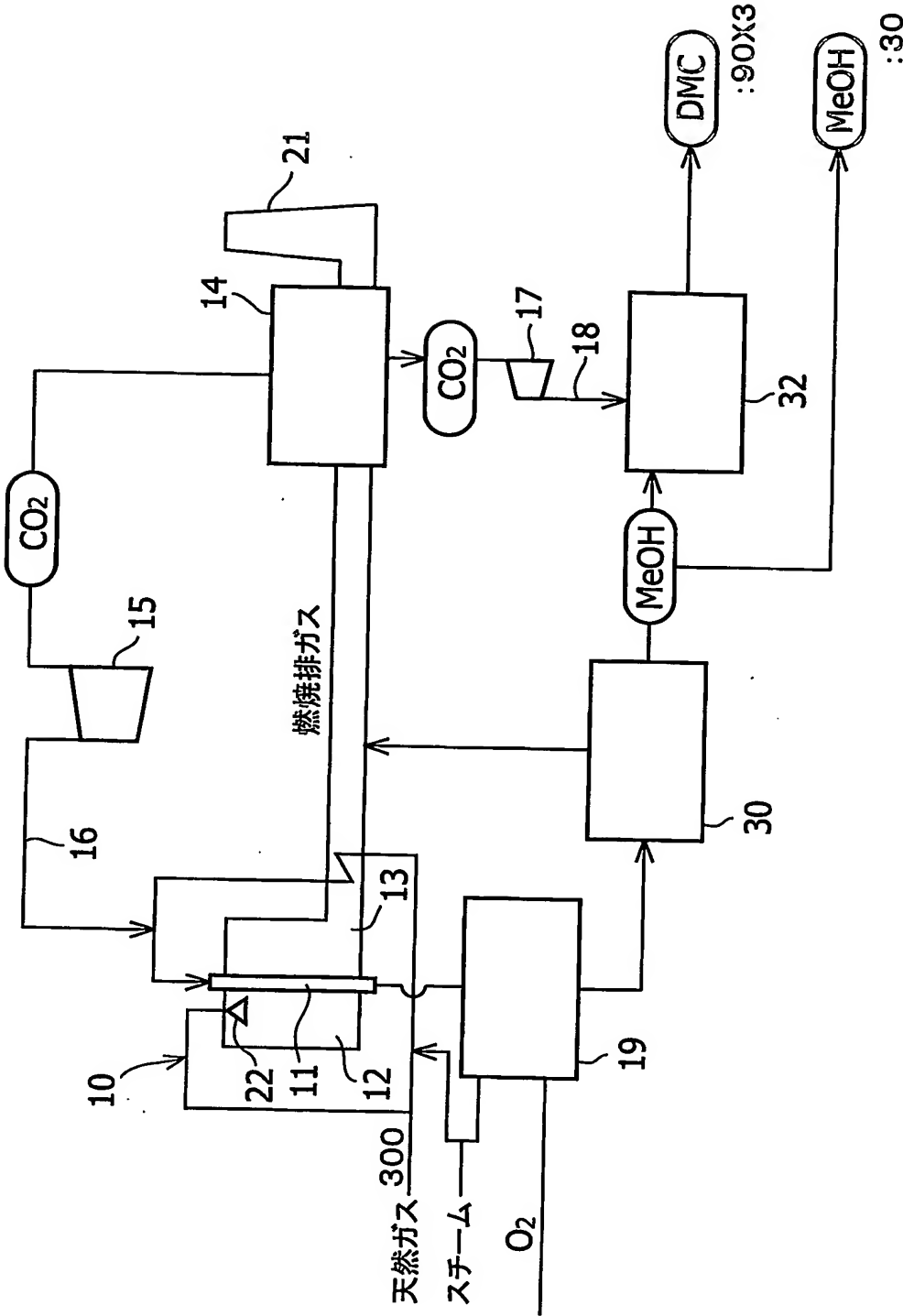


FIG.3

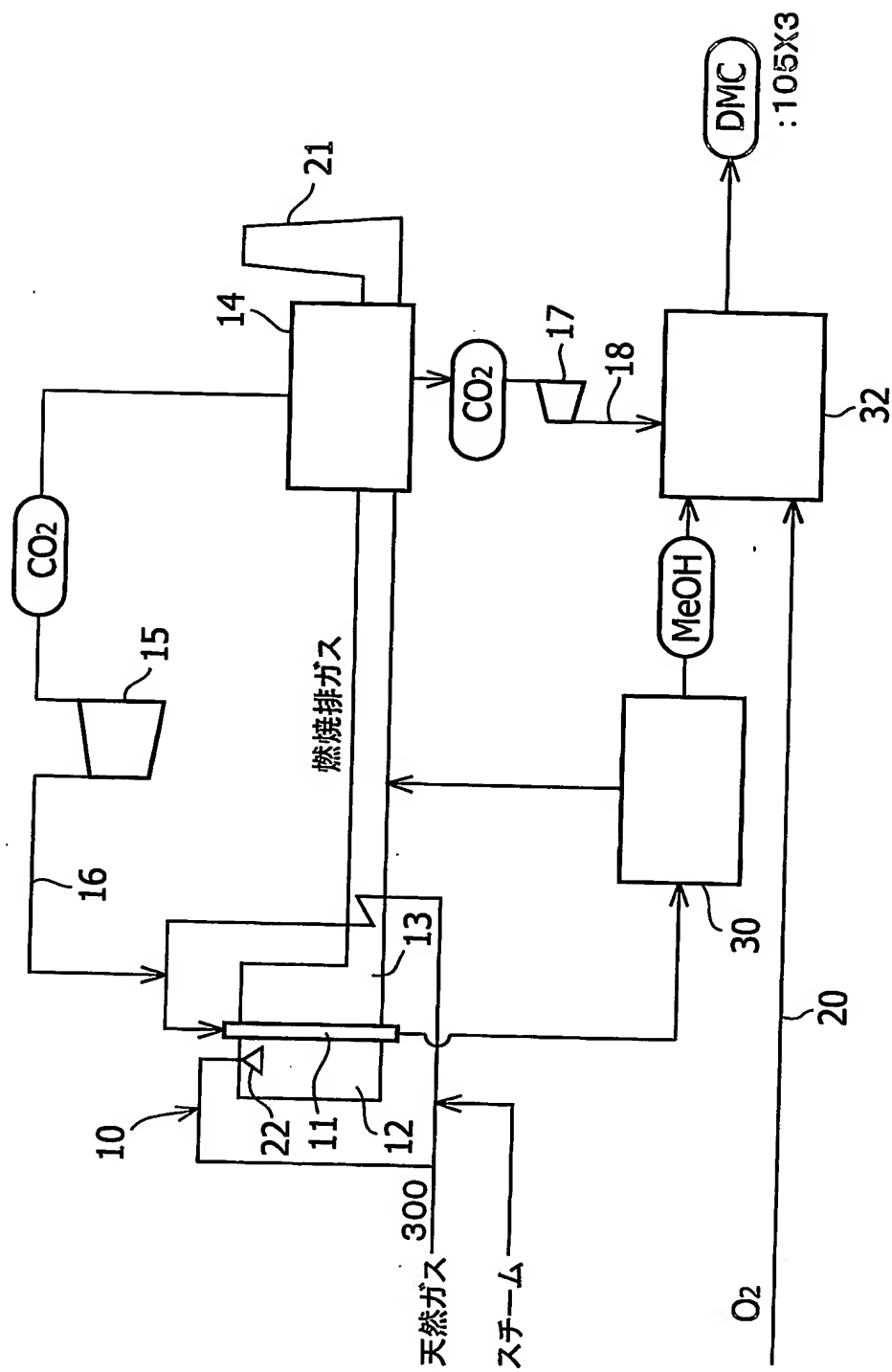


FIG.4

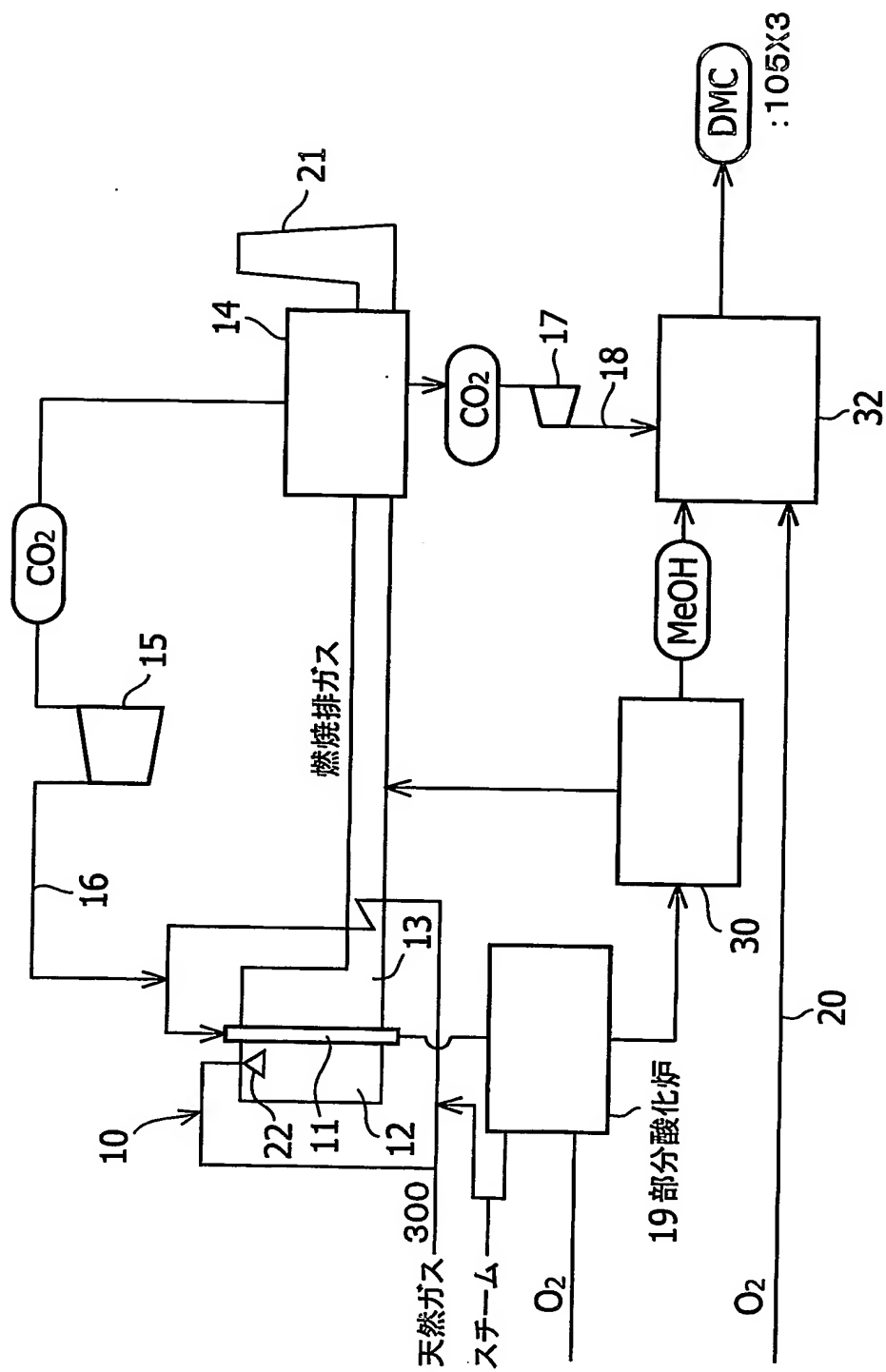
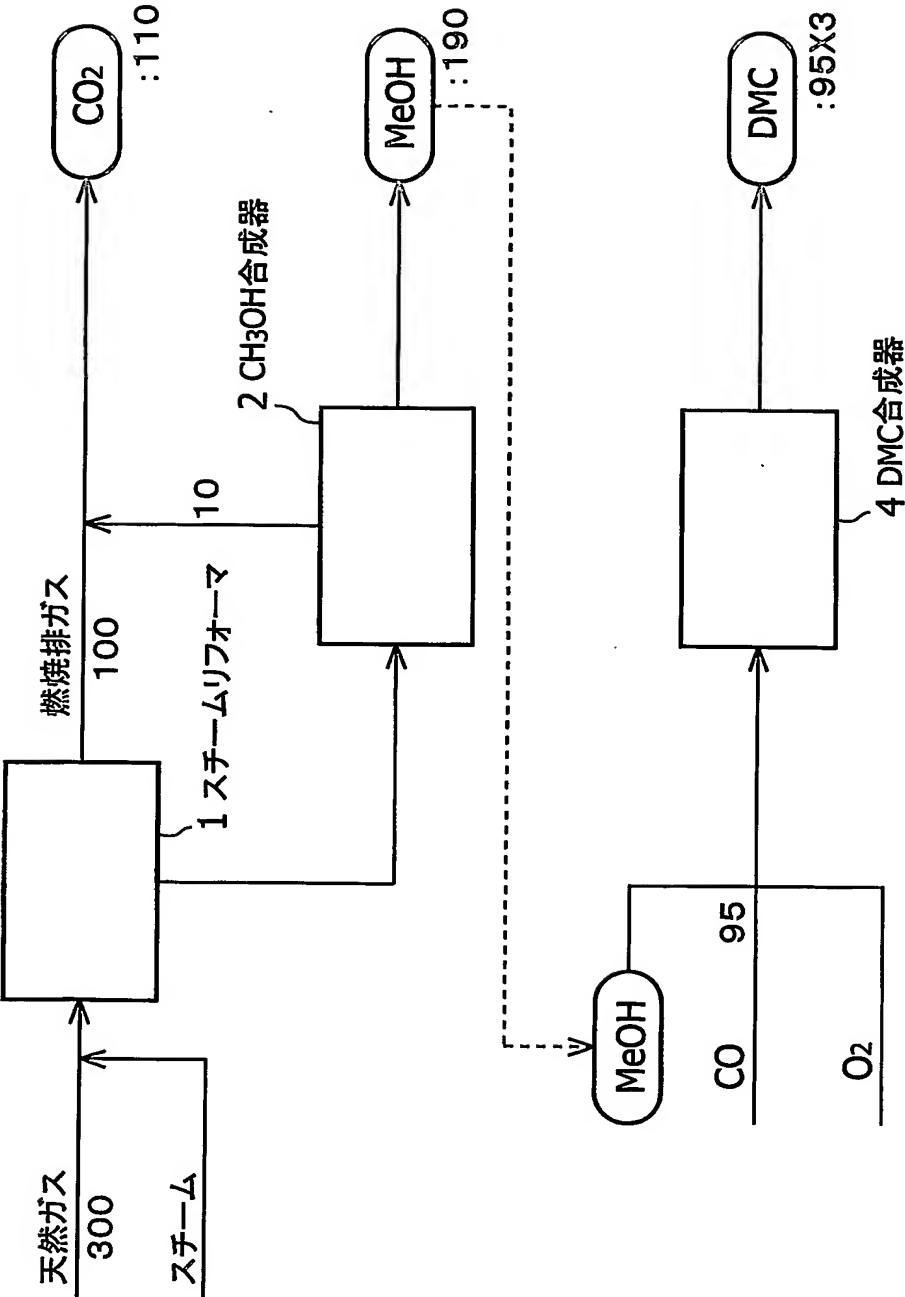
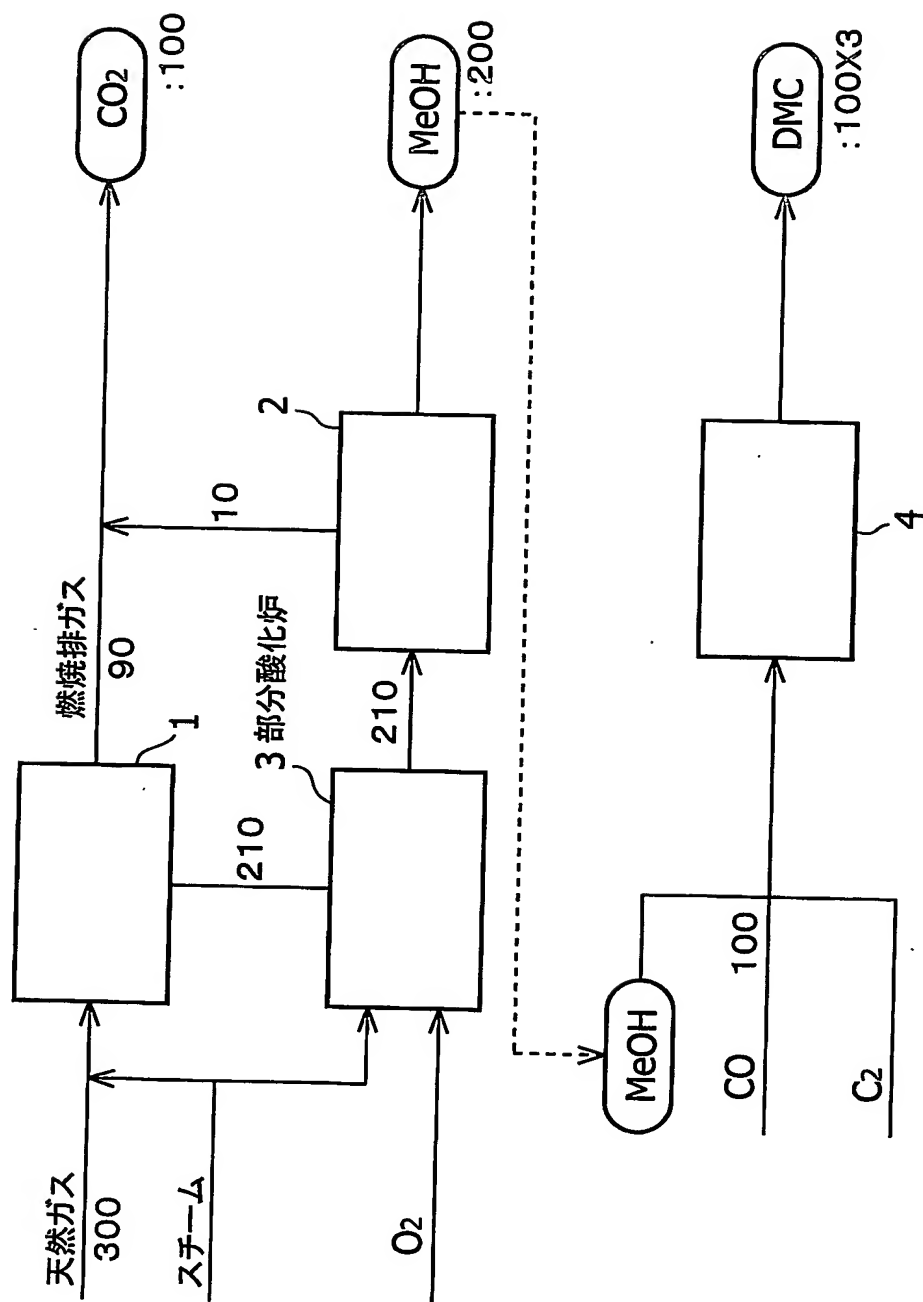


FIG.5



6/6

FIG.6



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005477

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07C69/96, 68/04, 29/152, 31/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07C69/96, 68/04, 29/152, 31/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 10-195028 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 28 July, 1998 (28.07.98), Claims; Fig. 1 (Family: none)	1-10
Y	JP 11-35526 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 09 February, 1999 (09.02.99), Claims (Family: none)	1-10
Y	JP 2001-122811 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 08 May, 2001 (08.05.01), Par. Nos. [0021], [0031]; Fig. 2 (Family: none)	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07 July, 2004 (07.07.04)

Date of mailing of the international search report
20 July, 2004 (20.07.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005477

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-122812 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 08 May, 2001 (08.05.01), Figs. 1, 2 (Family: none)	1-10
Y	JP 2003-34659 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 07 February, 2003 (07.02.03), Claims & EP 1277722 A2 & US 2003/32844 A1	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl⁷ C07C69/96, 68/04, 29/152, 31/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl⁷ C07C69/96, 68/04, 29/152, 31/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 10-195028 A (ダイセル化学工業株式会社) 1998. 07. 28, 特許請求の範囲, 図1 (ファミリーなし)	1-10
Y	JP 11-35526 A (工業技術院長) 1999. 02. 09, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10
Y	JP 2001-122811 A (三菱重工業株式会社) 2001. 05. 08, 【0021】 【0031】 図2 (ファミリーなし)	1-10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07. 07. 2004

国際調査報告の発送日

20. 7. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉良 優子

4H

3036

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

様式PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (2004年1月)